

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

REC'D 29 SEP 2000

EPO - DG 1

21. 09. 2000

(75)

EP 00/07975

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

EJU

Aktenzeichen: 199 40 128.4

Anmeldetag: 24. August 1999

Anmelder/Inhaber: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Mikrowellen-Verklebung

IPC: C 09 J, B 05 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 5. September 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Heiß

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Henkel KGaA
Dr. Mathes/Ge
24.08.1999

Patentanmeldung

H 4388

„Mikrowellen-Verklebung“

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verklebung von offenporigen und/oder nicht porösen Substraten mit Schmelzklebstoffen, insbesondere bei der Schuhherstellung.

Anforderungen und Spezifikationen für einen Klebstoff bei der Schuhherstellung sind in EN 522 und EN 1392 beschrieben. Von besonderer Bedeutung ist ein hoher Setzkontakt („spotting tack“), der das exakte Positionieren, z.B. der Sohle an den Schuhboden gewährleistet. Für die Qualität/Festigkeit der Klebung ist ferner eine gute Penetration / Benetzung der zu klebenden Substrate, insbesondere bei porösen und vor allem faserigen, erforderlich. Diese Anforderungen stehen insbesondere bei der Verwendung von Schmelzklebstoffen in gegenseitigem Widerspruch. Der derzeitige Stand der Technik basiert entweder auf amorphen Systemen oder kristallinen Formulierungen. Während amorphe Schmelzklebstoff einen ausreichenden Setzkontakt zeigen, ist die Penetration bzw. Benetzung derartiger Systeme unzureichend. Bei der Verwendung kristalliner Systeme ist in der Regel eine gute Penetration vorhanden, wohingegen der Setzkontakt zur Positionierung der Schuhsohle ungenügend ist. Zwar lassen sich amorphe oder kristalline Schmelzklebstoffe hinsichtlich der beschriebenen Probleme optimieren, jedoch gehen diese Verbesserungen stets zu Lasten der anderen oben beschriebenen Anforderung. Optimaler Setzkontakt bei optimaler Penetration/Benetzung ist alleine durch Formulierung nach dem Stand der Technik nicht zu realisieren.

Die dargestellten Schwierigkeiten sind in den derzeitigen Prozeßabläufen nur durch zusätzliche und dabei aufwendige Arbeitsschritte zu bewältigen. In DE 19504007 ist beispielsweise das Vor- bzw. Nachheizen von Substraten zur Verbesserung der Penetration eines amorphen Schmelzklebstoffs beschrieben. Alternativ und häufig einzige Möglichkeit zum Erhalt einer hochwertigen Klebung ist die zusätzliche Applikation einer Primer- und/oder Klebstoff-Schicht zur Durchführung einer Kontaktklebung („two-way-Verfahren“). In vielen Fällen bedeutet dies, daß die angestrebte lösemittelfreie Verklebung nicht realisierbar ist.

In der WO 99/24520 wird ein mit Mikrowellen aktivierbarer Klebstoff beschrieben, der neben seinen Polymeren zusätzlich auch noch eine Mischung aus 2 Komponenten enthält, die für Mikrowellen empfänglich sind und die hinsichtlich Größe, Form und Leitfähigkeit ausgewählt sind, um die Absorption der Mikrowellen in der polymeren Zusammensetzung zu erhöhen. Um Holz, Kunststoffe und Halbleiter mit – und untereinander zu verkleben, soll der Klebstoff auf bekannte Art und Weise, z.B. durch Sprühen auf einen oder auf beide Substrate aufgetragen und dann mit den Mikrowellen behandelt werden, wobei der Klebstoff eine Bindung bildet. Nachteilig bei diesem Klebstoff ist, daß er sich durch Sprühen nicht genau und konstant auftragen läßt und daher für bestimmte Anwendungen unbrauchbar ist, z.B. bei der Schuherstellung zum Verkleben von Sohlen.

Ausgehend von diesem Stand der Technik bestand die erfindungsgemäße Aufgabe darin, ein Verfahren zum Verkleben von porösen und nicht porösen Werkstoffen zu entwickeln, wobei die Festigkeitsanforderungen sicher erfüllt werden und wobei es keine Probleme beim Auftrag des Klebstoffes durch Sprühen gibt.

Die Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen darin, daß nicht der Klebstoff, sondern der Primer Zusätze enthält, die für Mikrowellen empfänglich sind und mit denen die benachbarte Klebstoffschicht aktiviert werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zum Verkleben von porösen und/oder nicht porösen Substraten mit Klebstoffen, insbesondere Schmelzklebstoffen, indem man

- a) einen mit Mikrowellen aktivierbaren Primer auf mindestens ein Substrat aufträgt,
- b) einen Klebstoff, insbesondere einen Schmelzklebstoff auf mindestens ein Substrat aufträgt,
- c) beide Substrate mit dem Primer und dem Klebstoff bzw. dem Schmelzklebstoff dazwischen Mikrowellen aussetzt und zusammendrückt und
- d) den Mikrowellen erwärmten Klebstoff abbinden läßt.

Die bevorzugten Ausführungsformen sind den abhängigen Patentansprüchen zu entnehmen.

Bezüglich der mikrowellenaktiven Zusätze sei ausdrücklich auf die WO 99/24520 verwiesen, deren Inhalt übernommen wird. Ergänzend sei jedoch gesagt, daß der Primer auch nanoskalige mikrowellenaktive Zusätze enthalten kann. In diesem Fall genügt eine Komponente.

Bezüglich des Bindeverfahrens sei auf die WO 99/24498 verwiesen, deren Inhalt ebenfalls Gegenstand dieser Anmeldung ist.

Die wesentlichen Aspekte der Erfindung sind im folgenden Text zusammengefaßt.

Das Verfahren im Sinne dieser Erfindung löst die beschriebene Limitierung zur Klebung von Schuhen.

Das erfindungsgemäße Verfahren beruht also auf der Verwendung von thermoplastischen und/oder reaktiven Klebstoffsystemen, die mit Hilfe elektromagnetischer Strahlung über die Primerschicht selektiv aktiviert werden können. Die Aktivierung beruht auf einer lokal definierten Erwärmung der Primerschicht und damit der benachbarten Klebstoffschicht. Die geklebten Substrate werden hierbei wenig oder idealerweise gar nicht, auf alle Fälle aber

langsamer als das modifizierte Klebstoff-System mit einer mikrowellenaktiven Primerschicht erwärmt und somit thermisch wenig bzw. gar nicht belastet. Die erfindungsgemäße Aktivierung der Klebstoffschicht durch die Primerschicht unterscheidet sich signifikant von den herkömmlichen derzeit in der Schuhindustrie eingesetzten Aktivierungsverfahren (z.B. IR-Strahlung, Wärmeumluft).

Die erfindungsgemäße lokal definierte Erwärmung der Klebstoffschicht durch die Primerschicht wird durch eine Modifizierung üblicher Primer mit geeigneten, elektromagnetischer Energie absorbierenden „Signalempfängern“ ermöglicht, wie sie in der WO 93/02867 beschrieben sind. Für Schuhklebstoffe sind z.B. Quarz, Turmalin, Bariumtitanat, Lithiumsulfat, Kalium(Natrium)tartrat, Ethylendiamintartrat, Ferroelektrika mit Perowskitstruktur und vor allem Blei-Zirkonium-Titanat. Bei der Verwendung von magnetischen Wechselfeldern eignen sich grundsätzlich alle ferrimagnetischen, ferromagnetischen oder superparamagnetischen Stoffe, insbesondere die Metalle Aluminium, Kobalt, Eisen, Nickel oder deren Legierungen sowie Metalloxide vom Typ γ -Magnetit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), n-Magnetit (Fe_2O_4), Ferrite von der allgemeinen Formel MeFe_2O_4 , wobei Me für zweiwertige Metalle aus der Gruppe Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel, Magnesium, Calcium oder Cadmium steht. Ebenfalls geeignet sind Ruße sowie Kohlefaser. Daneben enthält er im wesentlichen die für Primer bekannten Komponenten, z.B. Chloramin, chlorierte Polyolefine, Polychloropren oder Polyurethan. Zweckmäßigerweise orientieren sich diese an den Schmelzklebstoff-Komponenten und an den Substraten.

Der Primer wird vorzugsweise als Lösung oder Dispersion auf mindestens ein Substrat aufgetragen.

Als Klebstoffe kommen im Prinzip alle bekannten Klebstoffe in Frage, soweit sie sprühbar sind, insbesondere sprühbare Schmelzklebstoffe. Sie können im Prinzip alle üblichen Polymere enthalten. Beispielhaft erwähnt seien für die thermoplastisch erweichbaren Klebstoffe die Schmelzklebstoffe auf der Basis von Ethylen-Vinylacetatcopolymeren, Polybutene, Styrol-Isopren-Styrol bzw. Styrol-

Butadien-Styrolcopolymere, thermoplastische Elastomere, amorphe Polyolefine, lineare, thermoplastische Polyurethane, Copolyester, Polyamidharze, Polyamid/EVA-Copolymere, Polyaminoamide auf Basis von Dimerfettsäuren, Polyesteramide oder Polyethamide. Weiterhin eignen sich prinzipiell die bekannten Reaktionsklebstoffe auf der Basis ein- bzw. zweikomponentiger Polyurethane, ein- oder zweikomponentiger Polyepoxide, Silikonpolymere (ein- bzw. zweikomponentig), silanmodifizierte Polymere, wie sie beispielsweise bei G. Habe nicht, „Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen“, 3. Auflage, 1997 im Kapitel 2.3.4.4 beschrieben werden. Die (Meth)acrylat-funktionellen Reaktionskleber auf der Basis peroxidischer Härter, anaerober Härtungsmechanismen, aerober Härtungsmechanismen oder UV-Härtungsmechanismen eignen sich ebenfalls als Klebstoffmatrix.

Die Klebstoffe sind zweckmäßigerweise lösungsmittelarm, d.h. sie enthalten weniger als 1 Gew.-% an organischen Stoffen, die unter 200 °C siedend.

Geeignete Frequenzen zur selektiven Erwärmung der Primerschicht sind alle elektromagnetischen Felder von 1 Hz bis 100 GHz. Insbesondere geeignet sind magnetische Wechselfelder mit Frequenzen von 10 KHz bis 10 GHz.

Die bekannten Schwierigkeiten bei der Verwendung thermoplastischer und/oder reaktiver Schmelzklebstoffe begegnet das erfindungsgemäße Verfahren dadurch, daß ein einseitig aufgebrachtes modifiziertes Klebstoffsystem aus Primer und Schmelzklebstoff mit optimiertem Setzkontakt („spotting tack“), gegebenenfalls unter zusätzlicher Zuhilfenahme konventioneller Aktivierverfahren, das exakte Positionieren, z.B. der Sohle am Schuhboden bzw. einer Zwischensohle ermöglicht. Anschließend wird der so hergestellte Verbund in einer für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Vorrichtung gepreßt und in diesem Zustand - wie oben beschrieben - mittels elektromagnetischer Energie aktiviert. Hierdurch wird durch die selektive Erwärmung der Primerschicht und damit der benachbarten Klebstoffschicht diese in einem für eine optimale Penetration/Benetzung Zustand vernetzt. Auf diese Weise werden die in EN 522 bzw. EN 1392 beschriebenen Anforderung erzielt bzw. übertroffen.

Weiterer Gegenstand des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Möglichkeit einer der Aktivierung nachgeschalteten Kühlung des geklebten Verbundes im gepreßten Zustand. Vorteile liegen hierbei in einer Risikoeleminierung einer unerwünschten Öffnung des nach der Aktivierung noch warmen Verbundes durch auftretende Rückstellkräfte des Schuhmaterials.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Klebeverbindungen mit Hilfe von elektrischen, magnetischen oder elektromagnetischen Wechselfeldern, wobei die Klebstoffschicht nanoskalige Teilchen enthält, die unter Einfluß dieser Wechselfelder direkt die Klebstoffschicht erwärmen. Diese Erwärmung der Klebstoffschicht dient der Steigerung der Festigkeit der Verklebungen durch bessere Benetzung bzw. Penetration durch den erwärmten Klebstoff, insbesondere Schmelzklebstoff. Dabei dienen die nanoskaligen Teilchen als Füllstoffe mit „Signalempfänger“-Eigenschaft, so daß Energie in Form von elektromagnetischen Wechselfeldern gezielt in den Klebeverbund eingetragen wird. Durch den Energieeintrag in den Klebstoff kommt es zu einer lokalen starken Temperaturerhöhung, wodurch die Viskosität verringert wird.

Gegenüber den herkömmlichen Erwärmungsmethoden zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren dadurch aus, daß die Wärmeerzeugung lokal definiert in der Klebefuge geschieht und daß eine thermische Belastung der zu verklebenden Substratmaterialien selbst vermieden bzw. minimiert wird. Das Verfahren ist sehr zeitsparend und effektiv, da die Wärme nicht durch Diffusionsvorgänge durch die Substrate hindurch in die Klebefuge eingebracht werden muß. Dieses Verfahren reduziert auch in erheblichem Maße Wärmeverluste durch Wärmeableitung bzw. Wärmestrahlung über das Substrat, dadurch wird das erfindungsgemäße Verfahren besonders ökonomisch. Vor allem aber verhindern die nanoskaligen Teilchen nicht die Sprühbarkeit der Klebstoffschmelze, allenfalls wird sie behindert.

Zur Energieeintragung eignen sich elektrische Wechselfelder oder magnetische Wechselfelder. Bei der Anwendung elektrischer Wechselfelder sind als

Füllmaterialien alle piezoelektrischen Verbindungen geeignet, z.B. Quarz, Turmalin, Bariumtitanat, Lithiumsulfat, Kalium(Natrium)tartrat, Ethylendiamintartrat, Ferroelektrika mit Perowskitstruktur und vor allem Blei-Zirkonium-Titanat. Bei der Verwendung von magnetischen Wechselfeldern eignen sich grundsätzlich alle ferrimagnetischen, ferromagnetischen oder superparamagnetischen Stoffe, insbesondere die Metalle Aluminium, Kobalt, Eisen, Nickel oder deren Legierungen sowie Metalloxide vom Typ γ -Fe₂O₃, n-Magnetit (Fe₂O₄), Ferrite von der allgemeinen Formel MeFe₂O₄, wobei Me für zweiwertige Metalle aus der Gruppe Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel, Magnesium, Calcium oder Cadmium steht.

Bei der Verwendung magnetischer Wechselfelder eignen sich insbesondere nanoskalige superparamagnetische Teilchen, sogenannte „single-domain-particle“. Im Vergleich zu den vom Stand der Technik bekannten paramagnetischen Partikeln zeichnen sich die nanoskaligen Füllstoffe dadurch aus, daß solche Materialien keine Hysterese aufweisen. Dies hat zur Folge, daß die Energiedissipation nicht durch magnetische Hystereseverluste hervorgerufen wird, sondern es wird angenommen, daß die Wärmeerzeugung vielmehr auf eine während der Einwirkung eines elektromagnetischen Wechselfeldes induzierte Schwingung oder Rotation der Teilchen in der umgebenden Matrix und somit letztlich auf mechanische Reibungsverluste zurückzuführen ist. Dies führt zu einer besonders effektiven Erwärmungsrate der Teilchen und der sie umgebenden Matrix.

„Nanoskalige Teilchen“ im Sinne der vorliegenden Erfindung sind dabei Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße (bzw. einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser) von nicht mehr als 500 nm, vorzugsweise unter 300 nm. Ein besonders bevorzugter Bereich sind Teilchengrößen unter 100 nm, vorzugsweise nicht mehr als 50 nm und insbesondere nicht mehr als 30 nm. Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäß einzusetzenden nanoskaligen Teilchen eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 1 bis 40 nm, besonders bevorzugt zwischen 3 und 30 nm auf. Für die Ausnutzung der Effekt durch Superparamagnetismus sollen die Teilchengrößen nicht mehr als 30 nm betragen.

Die Teilchengröße wird dabei bevorzugt nach der UPA-Methode (Ultrafine Particle Analyzer) bestimmt, z.B. nach dem Laser-Streulicht-Verfahren („laser light back scattering“). Um eine Agglomeration oder ein Zusammenwachsen der nanoskaligen Teilchen zu verhindern oder zu vermeiden, sind diese üblicherweise oberflächenmodifiziert bzw. oberflächenbeschichtet. Ein derartiges Verfahren zur Herstellung agglomeratfreier nanoskaliger Teilchen ist am Beispiel von Eisenoxidteilchen in der DE-A-196 14 136 in den Spalten 8 bis 10 angegeben. Einige Möglichkeiten zur oberflächlichen Beschichtung derartiger nanoskaliger Teilchen zur Vermeidung einer Agglomeration sind in der DE-A-197 26 282 angegeben.

Die nanoskaligen Stoffe werden in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 10 Gew.-%, dem Klebstoff zugesetzt, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

Als Energie zur Erwärmung der nanoskaligen Teilchen enthaltenden Klebstoffe eignet sich prinzipiell jedes höherfrequente elektromagnetische Wechselfeld: so lassen sich beispielsweise elektromagnetische Strahlungen der sog. ISM-Bereiche (industrial, scientific and medical application) einsetzen, d.h. Frequenzen zwischen 100 MHz und etwa 200 GHz. Nähere Angaben hierzu finden sich unter anderem bei Kirk-Othmer, „Encyclopedia of Chemical Technology“, 3. Auflage, Band 15, Kapitel „Microwave technology“.

Es war bereits weiter oben darauf hingewiesen worden, daß bei der Verwendung von nanoskaligen Teilchen im Sinne dieser Erfindung die elektromagnetische Strahlung in besonders effektiver Weise ausgenutzt werden kann. Dies zeigt sich besonders deutlich daran, daß bereits im sehr niederfrequenten Bereich von etwa 50 kHz oder 100 kHz bis hinauf zu 100 MHz nahezu jede Frequenz verwendet werden kann, um eine zur Spaltung der Klebeverbindungsmatrix notwendige Wärmemenge in der Klebstoffmatrix zu erzeugen. Bevorzugt kann ein Frequenzbereich zwischen 500 kHz und 50 MHz benutzt werden. Die Auswahl der Frequenz kann sich dabei nach den zur Verfügung stehenden Geräten richten,

wobei selbstverständlich dafür Sorge getragen werden muß, daß Störfelder nicht abgestrahlt werden.

Die Klebstoffe mit den nanoskaligen Teilchen können mit oder ohne Primer zum Verkleben von offenporigen und/oder nicht porösen Substraten verwendet werden, da sie sich gut durch Sprühen auftragen lassen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verkleben von porösen und/oder nicht porösen Substraten mit Schmelzklebstoffen, indem man
 - a) einen mit Mikrowellen aktivierbaren Primer auf mindestens ein Substrat aufträgt,
 - b) einen Schmelzklebstoff auf mindestens ein Substrat aufträgt,
 - c) beide Substrate mit dem Primer und dem Schmelzklebstoff dazwischen Mikrowellen aussetzt und dabei zusammendrückt und
 - d) den mit Mikrowellen erwärmten Schmelzklebstoff abkühlen läßt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man poröse Substrate, insbesondere faserige Substrate wie Leder oder Textilien in Form von Geweben oder Vliesen mit anderen porösen Substraten oder mit nicht porösen Substraten verklebt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der mit Mikrowellen aktivierbare Primer eine Mischung von mindestens 2 mikrowellenaktiven Zusätzen enthält, die sich durch Größe, Form und/oder Strom- bzw. Wärmeleitfähigkeit unterscheiden, und zwar in einer Menge, die ausreicht, um die Schmelzklebstoffschicht bis zum Fließen zu erwärmen.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzklebstoff thermoplastisch oder reaktiv ist und vorzugsweise keine mit Mikrowellen aktivierbaren Zusätze enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzklebstoff im festen Zustand, z.B. in Form einer Folie, eines Netzes oder in Form von Pulver, vorzugsweise als Schmelze aufgetragen wird, wobei er vor allem aufgesprüht wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den aufgetragenen Schmelzklebstoff zusammen mit dem Primer und den Substraten zur Verbesserung der Benetzung bzw. der Penetration elektromagnetischen Feldern von 1 Hz bis 100 GHz aussetzt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Substrate mit dem flüssigen Schmelzklebstoff und Primer dazwischen mit einem Druck von 0,5 bis 6, vorzugsweise von 2 bis 5 bar zusammendrückt, und zwar für 5 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise für 10 bis 30 Sekunden.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Wahl geeigneter Mikrowellen möglichst nur den Primer erwärmt und nicht die Substrate.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Substrate nach der Behandlung mit den Mikrowellen noch mindestens bis zur beginnenden Verfestigung des Schmelzklebstoffes zusammendrückt, insbesondere bis der Schmelzklebstoff eine Temperatur von ca. 30 °C erreicht hat.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 bei der Herstellung von Schuhen, und zwar im in-line-Verfahren.
11. Verwendung einer Klebstoff-Zusammensetzung, insbesondere eines Schmelzklebstoffes, die nanoskalige Teilchen mit ferromagnetischen, ferrimagnetischen, superparamagnetischen oder piezoelektrischen Eigenschaften enthält, zum Klebstoffauftrag durch Sprühen.

Zusammenfassung

„Mikrowellen-Verklebung“

Zum Verkleben von offenporigen und/oder nicht porösen Substraten wird ein Klebstoffsystem vorgeschlagen, das aus einem mit Mikrowellen aktivierbaren Primer und einem Klebstoff, insbesondere einem Schmelzklebstoff besteht. Der Primer enthält zwei Zusätze, die sich in Größe, Form und/oder Strom- bzw. Wärmeleitfähigkeit unterscheiden, und zwar in einer Menge die ausreicht, um den Schmelzklebstoff bis zum Fließen zu erwärmen. Da der Klebstoff vorzugsweise keine mit Mikrowellen aktivierbaren Zusätze enthält, kann er wie üblich aufgetragen werden, insbesondere durch Sprühen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)